

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 23 FEB 2005

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 61 437.0

Anmeldetag:

23. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

Eckart GmbH & Co KG, 90763 Fürth/DE

Bezeichnung:

Metallpigmente mit vernetzbarer Bindemittelbeschichtung, Beschichtungszusammensetzung, Verfahren zur Herstellung der beschichteten Metallpigmente und deren Verwendung

IPC:

C 09 C, C 09 D, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Eckart GmbH & Co KG
Kaiserstraße 30
90763 Fürth

P/45387/DE/AW-sn

**Metallpigmente mit vernetzbarer Bindemittelbeschichtung,
Beschichtungszusammensetzung, Verfahren zur Herstellung der
beschichteten Metallpigmente und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Bereitstellung beschichteter Metallpigmente, eine Beschichtungszusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Metallpigmente und deren Verwendung.

Metallpigmente finden vielfach Verwendung in der Pigmentierung von Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen oder Kosmetika. Die Einbringung und Benetzung dieser Pigmente in Bindemittelsysteme bereitet vielfach Probleme, insbesondere bei Pulverlacken.

Metallpigmente können nicht – wie bei organischen oder anorganischen Buntpigmenten üblich – durch Extrusion und anschließende Zerkleinerung des Extrudates in Pulverlacke eingearbeitet werden, da hierdurch die plättchenförmigen Pigmente gebrochen und ihren optischen Effekt verlieren würden. Statt dessen verwendet man sogenannte Dry-blend- oder Bonding-Verfahren.

Unter Dry-blend-Verfahren versteht man einen einfachen Mischvorgang, bei dem Pulverlackkomponenten wie Bindemittel, Additive etc. und die Metallpigmente trocken miteinander vermengt werden. Nachteilig ist, daß solche Trockenmischungen u.a. aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte und elektrostatischen Aufladeverhaltens während der Pulverlackbeschichtung zur Entmischung von Metallpigment und Bindemittel führen. Die Recyclierbarkeit des Pulverlackes, die an und für sich einer der großen Vorteile von Pulverlacksystemen darstellt, ist bei nach

diesem Verfahren hergestellten, mit Metallpigmenten pigmentierten Pulverlacken nicht mehr gegeben.

Unter Bonding-Verfahren versteht man einen Mischvorgang von Pulverlack und Metallpigment, bei dem durch Erwärmen der Mischung bis an die Glasatemperatur des Pulverlackes eine physikalische Anbindung der Metallpigmentteilchen an die Pulverlackteilchen erreicht wird. Bei dem Bonding-Verfahren erfolgt mithin eine Anhaftung der Metallpigmente an der Oberfläche der Pulverlackteilchen.

Sowohl beim Dry-blend- als auch beim Bonding-Verfahren ist nachteilig, daß die Metallpigmente nicht von dem Bindemittel umhüllt sind und mithin ohne Bindemittelumhüllung auf ein Substrat aufgebracht werden. Bei dem anschließenden Härtingsprozess, üblicherweise einem Einbrennprozess, kommt es zu keiner vollständigen Benetzung dieser Pigmente mit dem Bindemittel. Hierdurch werden die Metallpigmente nach der Aushärtung des Pulverlackes nicht vollständig vom Bindemittel umgeben und erfahren dadurch auch nicht einen optimalen Korrosionsschutz.

Besonders kritisch ist dies insbesondere für Metallpigmente, die an oder in der Nähe der Oberfläche der Pulverbeschichtung lokalisiert sind. Insbesondere bei Pulverlackanwendungen weisen in der Praxis selbst Metallpigmente, die eigentlich ein „non-leafing“-Verhalten zeigen in einem gewissen Umfang auch noch Metallpigmente mit einem „leafing“-Verhalten auf. Diese Pigmentteilchen sind der Einwirkung korrosiver Einflüsse der Umgebung und mechanischer Belastungen besonders intensiv ausgesetzt. Daher wirkt sich eine dünne bis mangelhafte Beschichtung mit dem ausgehärteten Bindemittel hier besonders kritisch aus. Dies führt äußerst nachteilig zu einer starken Beeinträchtigung des gewünschten optischen Effektes. Zudem handelt es sich bei Pulverlackbeschichtungen meist um Einschichtlackierungen, so daß hier der schützende Effekt eines Klarlackes fehlt. Gerade bei Außenanwendungen ergeben sich jedoch besonders hohe Ansprüche an Metallpigmente hinsichtlich der Effekt- und Korrosionsstabilität.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften oder zum Schutze der Pigmente gegen korrosive Angriffe können Metallpigmente vor der Einarbeitung in

Lacksysteme durch verschiedene Verarbeitungsschritte veredelt werden. Dies können unter anderem nasschemische Prozesse sein, bei denen eine mehr oder weniger geschlossene Beschichtung der Pigmentoberfläche erfolgt. Möglich sind hierbei organische oder anorganische Beschichtungen.

Die **US 4,434,009** beschreibt die Beschichtung eines Metallpigmentes mit einem Polymeren. Die Beschichtung wird aus den Monomeren aufgebaut, welche eine polymerisierbare Doppelbindung und eine Epoxygruppe besitzen.

Eine andere Polymerbeschichtung von Metallpigmenten wird in der **JP 56-161470** beschrieben. Hier erfolgt die Beschichtung durch Monomere vom Typ Styrol, (Meth)acrylonitril oder (Meth)acrylsäure.

Ähnliche polymerbeschichtete Metallpigmente werden in der Offenlegungsschrift **DE 25 26 093** beschrieben.

In der **EP 0 280 749** sind Beschichtungen von Metallpigmenten mit Kunstharz beschrieben, die zunächst eine Haftvermittlerschicht mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung umfassen. Anschließend folgt ein polymerisiertes Kunstharz, welches aus Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Bindungen aufgebaut wird. Die chemische Variabilität der verwendeten Monomeren der **EP 0 280 749** ist sehr stark eingeschränkt. Ethylenisch dreifach ungesättigte Monomere ergeben hochvernetzte Polymerschuttschichten, aus denen jedoch kein Lack aufgebaut werden kann. Derartige Polymerschichten wären für den Aufbau eines Lackes zu spröde. Drei- oder noch höherwertig vernetzende Monomere werden als Vernetzer in Lacken lediglich in Mengen bis zu ca. 3 Gew.-% eingesetzt; keinesfalls jedoch werden ganze Polymerschichten aus diesen aufgebaut.

In ähnlicher Weise beschreibt die **DE 40 30 727** bzw. **EP 0 477 433** eine Metallpigmentbeschichtung aus einem dreidimensional vernetzten Kunststoffüberzug, der kovalent auf eine zuvor auf das Pigment aufgebrachte Siloxanschicht angebunden ist. Es werden geschützte Pigmente erhalten, die in Wasserlacken Verwendung finden können. Gemäß der Lehre dieser beiden Patente müssen vor der eigentlichen Kunststoffharzbeschichtung Haftvermittler auf die

Oberfläche der Metallflakes aufgebracht werden, da anderenfalls eine wirksame Beschichtung nicht möglich ist.

Allen diesen vorstehenden Polymerbeschichtungen ist gemeinsam, daß sie ausschließlich aus Monomeren hergestellt werden. Diese werden meist in einer radikalischen Polymerisation in Gegenwart der in einem Lösemittel dispergierten Metallpigmente polymerisiert.

Ferner können Oberflächenmodifikationen durch Aufbringen von oberflächenaktiven Substanzen auf das Pigment zur besseren Benetzung und Anbindung an ein Bindemittel erfolgen (EP 1 084 198).

Des weiteren können insbesondere bei Pulverlacken Verfahren angewendet werden, bei denen die Oberfläche von Pulverlackpartikeln mit Farb- oder Metallpigmenten belegt wird (DE 100 58 860 A1). Nachteilig ist hierbei, daß die Metallpigmente an der Oberfläche der Pulverlackpartikel haften und, wie bereits oben ausgeführt, nicht von dem Pulverlack umhüllt bzw. nicht in den Pulverlack eingebunden werden, was letztendlich zu einer Korrosion der Metallpigmente nach Applikation führt.

Bei den vorbekannten Pigmentbeschichtungen sind die resultierenden Metallpigmente entweder mit anorganischen oder vernetzten polymeren Schichten versehen, die nicht mehr an Vernetzungsreaktionen mit pulverlacktypischen oder nasslacktypischen Bindemitteln und/oder Härtern teilnehmen und somit nicht in die Kunststoffmatrix eingebunden werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Metallpigment bereit zu stellen, welches aufgrund einer höchst wirksamen Beschichtung hohe chemische und mechanische Beständigkeit aufweist und sich problemlos in ein Anwendungsmedium einarbeiten läßt. Als Anwendungsgebiete sind hier insbesondere kritische Anwendungen wie z.B. Fassadenbeschichtungen zu nennen, welche in der Regel der gesamten Bandbreite an Umwelteinflüssen schutzlos ausgesetzt sind und äußerst lange Verwendungszeiten überstehen müssen.

Bei Pulverlackanwendungen ist zudem eine verbesserte Recyclierbarkeit des metallpigmentierten Pulverlackes in der Rückgewinnungsanlage der Beschichtungskabine erwünscht.

Des weiteren ist erwünscht, daß ein solches Metallpigment als staubarmes, rieselfähiges Pulver vorliegt und ferner eine universelle Verwendbarkeit in vielen pulverlack- und nasslacktypischen Systemen gewährleistet ist.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein kostengünstiges Verfahren mit hohen Durchsatzmengen zur Herstellung solcher Metallpigmente bereitzustellen. Das Verfahren sollte einfach sein und eine schonende Behandlung der Metallpigmente gewährleisten.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Metallpigmenten mit einer Beschichtung gelöst, wobei die Beschichtung die Metallpigmente umhüllt und chemisch vernetzbare(s) und/oder unter Einwirkung von Wärme, IR-Strahlung, UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen vernetzbare(s) oligomere(s) und/oder polymere(s) Bindemittel umfaßt, wobei die beschichteten Metallpigmente als Pulver, welches eine Korngröße d_{50} von weniger als 190 μm aufweist, vorliegen und nach Aushärtung in einem Pulverlack korrosionsbeständig sind.

Bevorzugte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Aufgabe der Erfindung wird ferner durch Bereitstellung eines Masterbatches für Pulverlacke und Naßlacke gelöst, wobei das Masterbatch Metallpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

Vorteilhafterweise sind die zur Umhüllung des Metallpigmentes verwendeten Bindemittel die gleichen, die in einem Pulverlack als Bindemittel verwendet werden. Damit eignen sich solche erfindungsgemäßen Bindemittel als Masterbatch oder Konzentrat zur Herstellung eines Metallpigment-haltigen Pulverlacks.

Bei Verwendung von gleichen Bindemitteln in der Beschichtung der erfindungsgemäßen Metallpigmente wie in dem Pulverlack kommt es nach Aufbringung und Aushärtung des Pulverlacks zur Ausbildung einer homogenen Lackschicht, in der die Metallpigmente chemisch eingebunden sind. Solche Lackschichten weisen ein äußerst ansprechendes Aussehen auf und sind korrosionsbeständig.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird auch durch Bereitstellung einer Beschichtungszusammensetzung gelöst, wobei die Beschichtungszusammensetzung Metallpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält, wobei die Metallpigmente nach Aushärtung der Beschichtungszusammensetzung korrosionsbeständig sind.

Bevorzugte Ausführungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Weiterhin wird die Aufgabe durch Bereitstellung eines beschichteten Gegenstands gelöst, wobei der Gegenstand mit Metallpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24 oder mit einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 26 bis 30 beschichtet ist.

Der beschichtete Gegenstand ist vorzugsweise ein Gegenstand, der korrodierenden Umgebungsbedingungen, beispielsweise den natürlichen Wetterbedingungen, ausgesetzt wird. Dies ist beispielsweise ein Fassadenelement wie eine Fassadenplatte, ein Fensterrahmen, eine Fahrzeugkarosserie wie die Karosserie eines Kraftfahrzeuges oder ein Rahmen eines Fahrzeugs wie eines Fahrrads oder Motorrads.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch Verwendung des Metallpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 23 in Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen oder Nagellack gelöst.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch Bereitstellung eines Nagellacks, gelöst, wobei das Kosmetikum Metallpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente weisen mithin eine umhüllende Beschichtung aus vernetzbaren Bindemitteln in ihrer oligomeren bzw. polymeren Ausgangsform auf. Die Bindemittel können, je nach ihrer chemischen Natur, unter Einwirkung von Wärme, IR-, UV- und/oder Elektronen-Strahlung oder auch durch Reaktion mit einem geeigneten Härter nach der Umhüllung des Metallpigmentes polymerisieren und somit die Metallpigmente in einen polymeren Film einbetten. Die vollständige Umhüllung führt zu einer wesentlich besseren abrasiven und chemischen Stabilität des Metallpigmentes. Die auf diese Weise erreichten Bewitterungsstabilitäten können mit herkömmlichen Metallpigmenten nicht erreicht werden.

Unter „korrosionsstabil“ wird im Sinne der Erfindung verstanden, daß das optische Erscheinungsbild der Metallpigmente nach Einarbeitung in einen Pulverlack und Aufbringung und Aushärtung dieses Pulverlacks auch nach langer Zeit, wie Monaten und Jahren, nicht bzw. nur unwesentlich beeinträchtigt wird. Als Maß für die Korrosionsstabilität kann insbesondere der Mörteltest nach den Vorschriften der GSB (Gütegemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen e.V.), wie in den Beispielen beschrieben, herangezogen werden. Das Bestehen dieses sehr scharfen Korrosionstests ist Voraussetzung für die Verwendung von metallpigmentierten Pulverbeschichtungen bei Fassadenelementen. Ein Bestehen des Mörteltests, wie weiter unten beschrieben, bedeutet, daß Korrosionsstabilität im Sinne der Erfindung vorliegt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmente liegen vorzugsweise in Form eines staubarmen, rieselfähigen Pulvers vor, welches gegebenenfalls auch mit Lösemitteln, beispielsweise organischen Lösemitteln und/oder Wasser,angepastet werden kann. Die erfindungsgemäßen Metallpigmente zeichnen sich somit durch eine hohe Flexibilität in der Anwendung aus.

Bei Pulverlackanwendungen ergibt sich eine hervorragende Recyclierbarkeit des metallpigmentierten Pulverlackes. Der nicht auf einem Substrat ausgehärtete Anteil des Pulverlacks, der die erfindungsgemäßen Metallpigmente enthält, kann vorteilhafterweise zurückgeführt werden und bei der nächsten Pulverlackapplikation erneut aufgesprüht werden.

Unter einem Bindemittel wird erfindungsgemäß die in der DIN 55 945 angegebene Definition verstanden. D.h., das Bindemittel umfaßt sowohl den Filmbildner wie auch nicht flüchtige Hilfsstoffe wie Weichmacher und Trockenstoffe.

Die Bindemittel liegen in der Regel als Oligomere und/oder Polymere mit niedrigem Molekulargewicht vor. Das Molekulargewicht liegt vorzugsweise in einem Bereich von 200 g/mol bis 10.000 g/mol, weiter bevorzugt von 500 g/mol bis 8.000 g/mol. Die niedrigen Molekulargewichte der verwendeten Oligomeren und/oder Polymeren dienen der Einstellung bestimmter Viskositäten, die weder mit monomer gelösten noch mit hochmolekularen Bestandteilen möglich sind (s.a. P. Nanetti, Coatings Compendien „Lackrohstoffkunde“ S. 17 ff., Vincentz Verlag 2000).

Härter liegen üblicherweise in monomerer Form vor. Die zunächst thermoplastisch vorliegenden Bindemittel bzw. Bindemittel und ein gegebenenfalls verwendeter Härter reagieren unter geeigneten Bedingungen wie z.B. erhöhter Temperatur miteinander unter Bildung eines Duromeren. Hierbei können Polymerisationen und bei der Verwendung von Härtern, Polykondensation oder auch Polyadditionen auftreten.

Dies unterscheidet die Beschichtung der erfindungsgemäßen Metallpigmente auch wesentlich von den im Stand der Technik vorhandenen Polymerbeschichtungen. Die Bindemittel sind nach der Beschichtung der Metallpigmente noch härtbar oder polymerisierbar. Dabei können die Bindemittel während der Beschichtung und dem Verdampfen des Lösemittels durchaus leicht anpolymerisieren, jedoch nicht durchhärten. Die bislang bekannten Kunststoffbeschichtungen von Metallpigmenten hingegen werden aus Monomeren gebildet, die sich möglichst vollständig zu einem polymeren Film auf der Pigmentoberfläche umsetzen. Diese überwiegend ausgehärteten Polymere sind nicht mehr reaktiv.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente weisen mithin eine reaktive Bindemittelbeschichtung auf, die nach der Applikation des erfindungsgemäßen Metallpigmentes gezielt eine Reaktion mit dem Bindemittel, bspw. eines Lackes oder einer Druckfarbe, ermöglicht.

Das oder die Bindemittel wird/werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der üblicherweise in Pulverlacken eingesetzten Bindemittel wie

- gesättigte carboxylgruppenhaltige Polyester. Hierbei handelt es sich um reaktive Verbindungen mit einer Säurezahl von vorzugsweise 5-100, weiter bevorzugt 20-70 mg KOH/g. Diese Harze können in Kombination mit dem entsprechenden Härter sowohl für bei Außenanwendungen erforderliche Korrosionsstabilitäten als auch für die weniger kritischen Anwendungen im Innenbereich optimiert worden sein. Typische Harze sind Crylcoat 340 und Crylcoat 632 der Firma UCB, Belgien, www.ucb.de bzw. Uralac P2200 der Fa. DSM, Niederlande, www.dsm.com.
- gesättigte hydroxylgruppenhaltige Polyester. Die Hydroxylzahl liegt vorzugsweise zwischen 120-15 mg KOH/g, weiter bevorzugt zwischen 50-30 mg KOH/g. Typische Harze sind Crylcoat E5169 der Firma UCB, Belgien
- sogenannte Dual-Cure Harze der Typenbezeichnung Uranox, Fa. DSM, Niederlande
- vorzugsweise pulverlacktypische Epoxidharze mit einem Epoxyäquivalentgewicht von vorzugsweise von 175 bis 6.000, weiter bevorzugt von 450 bis 4.000.
- vorzugsweise pulverlacktypische Acrylatharze (z.B. der Fa. MitsuiTuatzo, Japan)
- vorzugsweise pulverlacktypische UV-härtende Harze, wie z.B. UVECOAT 3001 der Fa. UCB, Belgien.

Als Härter werden vorzugsweise Verbindungen verwendet, die zu den entsprechenden reaktiven Gruppen des Harzes chemische Antipoden darstellen. Beispielsweise können dies sein:

- Verbindungen aus der Gruppe der β -Hydroxyalkylamide, wie z.B. Primid XL 552, Fa. Ems-Primid, Schweiz
- Verbindungen basierend auf Glycidylfunktionen wie Triglycidylisocyanurat (bekannt unter der Bezeichnung TGIC), wie z.B. Araldit PT 810 oder Araldit PT910, Fa. Huntsman, Deutschland

- Verbindungen auf Basis verkappter und freier Isocyanate wie Vestagon BF 1540, Fa. Degussa bzw. Vestagon BF 1530
- Epoxyhärter auf Basis organischer Salze wie Vestagon B31, Fa. Degussa, Deutschland.
- Härter, die einer Anregung durch Strahlung unterliegen, wie IRGACURE 2959 und IRGACURE 819, Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz.
- Harze, die komplementäre Gruppen zu den o.g. Harzen aufweisen.

Bei den Metallpigmenten werden vorzugsweise handelsübliche Aluminium-, Kupfer-, Messing- (Goldbronzen), Eisen-, Zink- sowie Interferenzpigmente mit einem Metallkern und/oder einer Metallbeschichtung verwendet.

Die Pigmente können unbeschichtet sein, jedoch auch bereits vorbeschichtet sein, d.h. zusätzliche Schutzschichten aufweisen. Hierbei kann es sich um Barrierschichten wie SiO_2 oder polymerisierte, hochvernetzte Polymerschichten handeln. Derart vorbeschichtete Metallpigmente weisen potenziell noch höhere Korrosionsstabilitäten auf. Beispiele hierfür sind PCR (SiO_2 -Beschichtung, Fa. Eckart, Fürth, Deutschland), PCA-Polymerbeschichtung (Fa. Eckart) oder PCF Polymerbeschichtung, (Fa. Toyal, Japan).

Interferenzpigmente können einen metallischen Kern aufweisen und mit einer oder mehrerer Metallschichten belegt sein. Beispiele sind die Paliocrom[®] Produkte (Fa. BASF, Ludwigshafen, Deutschland), Variocrom[®] (Fa. BASF) oder Chromaflair[®] (Fa. Flex).

Bei einer erfindungsgemäßen Weiterbildung können auch organische oder anorganische Buntpigmente sowie Farbstoffe in der Beschichtung enthalten sein, so dass farbige Metallpigmente zugänglich sind. Hiermit können insbesondere farbige Effektpulverlacke mit hoher Korrosionsstabilität hergestellt werden:

(a) Buntpigmente

i) organische Buntpigmente

Bei organischen Buntpigmente kommen handelsübliche Pigmente der Klassen Monoazo-, Bisazo-, Antrachinon-, Phthalocyanin-Blau, Phthalocyanin-Grün, Perylen-, Perinonpigmente, Indigo-, Thioindigo-, Indolinon-, Isoindolinonpigmente, Chinacridon, Pyrrolopyrrolidon-, Dioxazinpigmente sowie Metallkomplexpigmente wie beispielsweise Kupferazomethin Gelb sowie weitere in Herbst/Hunger 'Industrielle org. Pigmente', VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland (1987) aufgeführte Klassen und Pigmente.

ii) anorganische Buntpigmente

Bei anorganischen Buntpigmenten handelt es sich um Eisenoxid-Pigmente, Bleichromat-Pigmente, Chromoxid-Pigmente, Ultramarin-Pigmente, komplexe anorganische Bunt-Pigmente, Eisenblau-Pigmente, Cadmium-Pigmente, Wismutvanadat-Pigmente, Cersulfid-Pigmente sowie handelsübliche Titandioxid- und Zinksulfid- Weißpigmente sowie weitere in 'Aktuelle anorg. Buntpigmente' Vincentz-Verlag, Hartmut Endriss aufgeführte Klassen und Pigmente.

(b) Farbstoffe

Zum Einsatz kommen dem Anwendungsfall entsprechende migrationsstabile Farbstoffe wie z.B. mit Azoliganden komplexierte Schwermetallsalze, metallorganische Verbindungen, die mindestens eine Azo- und/oder chromophore Gruppe enthalten und in dem eingesetzten Medium löslich sind, beispielsweise Solvent Yellow 79, Solvent Red 8, Solvent Blue 45 und Solvent Black 45, erhältlich bei Fa. Clariant, Basel, Schweiz.

Bei einer erfindungsgemäßen Weiterbildung können auch Korrosionsinhibitoren in der Beschichtung enthalten sein. Diese Korrosionsinhibitoren können von anodischer oder kathodischer Wirkungsweise sein und auch in Mischungen vorliegen. Als Korrosionsinhibitoren können Korrosionsschutzpigmente eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Strontium-Zink-Phosphosilikat, Zink-Aluminium-Polyphosphathydrat, Zink-Calcium-Aluminium-Strontium-Phosphatsilikathydrat, Zink-Calcium-Strontium-Orthophosphatsilikathydrat, Strontium-Aluminium-Polyphosphathydrat, Calcium-Aluminium-Polyphosphatsilikathydrat und Natrium-

und/oder Calcium- und/oder Zink-Molybdat und/oder Phospho-Molybdat und/oder Zinkphosphatkomplex oder Mischungen davon bestehen.

Die Korrosionsschutzpigmente weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 10 μm , bevorzugt von 0,15 bis 5 μm , auf.

Bei einer weiteren erfindungsgemäßen Weiterbildung können auch weitere in Lacken und Pulverlacken übliche Zusätze in der Beschichtung enthalten sein, so dass die erfindungsgemäßen Metallpigmente maßgeschneiderte Anwendungseigenschaften im Anwendungsmedium besitzen.

Vorzugsweise werden die Zusätze aus der Gruppe ausgewählt, die Additive, Füllstoffe, Entgasungsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammenschutzmittel, Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, Photoinitiatoren, Polymerisationsinhibitoren, Polymerisationsinitiatoren, Radikalfänger, Rieselhilfen, Slipmittel, strahlungshärtende Reaktivverdünner, thermisch vernetzbare Reaktivverdünner, UV-Absorber, Verlaufmittel, Vernetzungskatalysatoren, Wachse und Mischungen davon umfaßt.

Bei einer erfindungsgemäßen Weiterbildung ist ebenfalls eine Vorbeschichtung des Metallpigmentes mit einer Substanz möglich, die die Haftung zwischen Metallpigmentoberfläche und Bindemittelumhüllung verbessert. Dies können z.B. funktionalisierte Silane, funktionalisierte Polymere und phosphororganische Verbindungen sein. Diese können auch auf der zusätzlichen Beschichtung aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente können in Beschichtungszusammensetzungen, einem Masterbatch oder einem Pulverlack auch zusammen mit weiteren Pigmenten verwendet werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Metallpigmente zusammen mit Perlglanzpigmenten verwendet werden. Perlglanzpigmente können nicht korrodieren und eignen sich mithin für Beschichtungen, die korrodierenden Bedingungen bspw. der natürlichen Bewitterung ausgesetzt sind. Somit eignen sich Gemische aus erfindungsgemäßen Metallpigmenten und Perlglanzpigmenten in

Pulverlacksystemen, die zur Pulverlack-Beschichtung von beispielsweise Fassadenelementen, Karosserien, Fahrzeugrahmen etc. verwendet werden.

Der Gehalt an Bindemittel bei den erfindungsgemäßen Metallpigmenten beträgt vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 52 bis 75 Gew.-% und weiter bevorzugt 55 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Metallpigmentes.

Die Bindemittel polymerisieren vorzugsweise nicht bzw. nicht wesentlich bei der Beschichtung bzw. nach der Beschichtung der Metallpigmente. Eine Polymerisation der die Metallpigmente umhüllenden Bindemittel findet vorzugsweise erst beim Einbrennen des fertigen Lackes nach der Applikation der erfindungsgemäßen Metallpigmente in dem Anwendungsmedium statt. In diesem Fall erfolgt die Polymerisation thermisch.

Es kann jedoch auch, bei radikalisch polymerisierenden Bindemitteln, eine Aushärtung mittels UV- oder IR-Strahlung erfolgen. Hierbei kann sowohl das Bindemittel des Lackes als auch das Bindemittel der Beschichtung polymerisieren.

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Metallpigmente besteht hierbei u.a. in der viel besseren Anbindung der Metallpigmente an das Bindemittel des Lackes. Dies ist insbesondere dann gegeben, wenn das gleiche Bindemittel als Beschichtung wie auch als Applikationsmedium verwendet wird.

Metallpigmente stellen aufgrund ihrer plättchenförmigen Struktur immer eine Störung der Lackierung dar und bewirken daher eine verringerte mechanische Stabilität der Lackierung bzw. des Lackfilmes. Die erfindungsgemäßen Metallpigmente können jedoch nahezu perfekt in die aushärtende Beschichtung eingepaßt werden, und daher sind erhöhte mechanische und chemische Stabilitäten der Beschichtung die Folge.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß mit Bindemittel umhüllten Pigmente auch als Masterbatch im Pulverlack verwendet werden können.

Im Fall eines Masterbatches beträgt der Gehalt an Bindemittel vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 80 Gew.-% und weiter bevorzugt 60 bis 75 Gew.-%.

Masterbatche werden üblicherweise in Kunststoffen verwendet. Hier ist ein Masterbatch ein hoch pigmentierter Kunststoff, der dem Kunststoffmedium im Extruder zugegeben wird.

Im Pulverlack stellt ein nach dem herkömmlichen Bonding-Verfahren hergestelltes Metallpigment eine Art Vorform eines Masterbatches dar. Bei Metallpigmenten sind jedoch lediglich Pigmentierungshöhen von ca. maximal 8 % erreichbar.

Mit den erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmenten können wesentlich höhere Konzentrationen an Metallpigment erreicht werden, so daß man hier wirklich von einem Masterbatch sprechen kann. Dies gilt insbesondere für den Fall, das das Metallpigment mit dem gleichen Bindemittelsystem beschichtet wird, in das es später - beispielsweise in einem Pulverlack - auch eingearbeitet und verarbeitet wird.

Bei der vorliegenden Erfindung ist äußerst vorteilhaft möglich, einen Masterbatch oder eine Beschichtungszusammensetzung mit einem Metallgehalt von vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, weiter vorzugsweise von 1 bis 12 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Masterbatches oder der Beschichtungszusammensetzung, bereitzustellen.

Die bei der vorliegenden Erfindung mögliche hohe Pigmentierung von Masterbatch und Beschichtungszusammensetzung eröffnet völlig neue Möglichkeiten. Beispielsweise ist die Verwendung von hochpigmentierten bzw. hochkonzentrierten Masterbatchen beispielsweise beim Transport ein großer Vorteil. Aufgrund der höheren Konzentration des Masterbatches müssen - bei gleicher Endkonzentration beispielsweise in einem Pulverlack - geringere Mengen verwendet und mithin transportiert werden.

In einer Beschichtungszusammensetzung ermöglicht die höhere Konzentration von Metallpigmenten eine erhöhte Deckung eines zu beschichtenden Substrats mit Metallpigmenten, die mit herkömmlichen Pulverlacksystemen nicht möglich sind.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird des weiteren durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Metallpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 24, umfassend die Schritte:

- a) Herstellen einer Lösung oder Dispersion eines oligomeren und/oder polymeren Bindemittels in einem organischen Lösemittel,
- b) Beschichten des Metallpigmentes mit dem Bindemittel durch
 - i) Dispergieren des Metallpigmentes in der Lösung oder Dispersion von a) und anschließendem Versprühen,
 - oder
 - ii) Versprühen der Lösung oder Dispersion von a) auf in einem Gasstrom verwirbelte Metallpigmente,
- c) Trocknen der mit Bindemittel beschichteten Metallpigmente in einem bewegten Gasstrom,

gelöst.

Bevorzugte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben. Die in bezug auf die erfindungsgemäßen Metallpigmente bzw. Beschichtungszusammensetzung gemachten Ausführung gelten entsprechend bei der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Metallpigmente sind im organischen Lösemittel unlöslich und bilden mit dem Lösemittel bzw. in im Lösemittel gelösten Verbindungen eine Dispersion. Die Bindemittel und ggfs. weiter verwendeten Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, beispielsweise Härter, sind vorzugsweise im organischen Lösemittel löslich, können im Fall einer Unlöslichkeit jedoch auch als Dispersion vorliegen.

Vorzugsweise werden den in Lösemittel gelöstem oder dispergiertem oligomerem und/oder polymerem Bindemittel, vor dem Inkontaktbringen mit den Metallpigmenten, weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe zugesetzt.

Die vorzugsweise zu verwendenden Zusatz- und/oder Hilfsstoffe sind weiter oben bereits angegeben worden. Bei Einarbeitung der Zusatz- und/oder Hilfsstoffe in eine

Lösung oder Dispersion aus polymeren oder oligomeren Bindemitteln wird vorteilhaft eine gleichmäßige Verteilung der Zusatz- und/oder Hilfsstoffe in der auf den Metallpigmenten aufgetragenen Beschichtung erhalten.

Die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können beispielsweise Härter, Photoinitiatoren und/oder Polymerisationsinitiatoren umfassen. Des Weiteren können die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise Korrosionsschutzpigmente, umfassen. Die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe sind bereits oben im Detail aufgeführt worden.

Als Lösemittel können Wasser, organische Lösemittel oder Wasser-haltige organische Lösemittel verwendet werden.

Das Entfernen des Lösemittels bzw. das Trocknen der beschichteten Metallpigmente erfolgt vorzugsweise unter gleichzeitiger oder nachfolgender Verwirbelung der beschichteten Metallpigmente.

Die Verwirbelung der beschichteten Metallpigmente verhindert zuverlässig eine Aggregation oder Agglomeration der Metallpigmente. Da die Metallpigmente in einer aufgetragenen Lackierung gleichsam als ein Vielzahl kleiner Spiegelemente wirken, sollte eine Agglomeration der Metallpigmente vermieden werden, um eine Beeinträchtigung des optischen Erscheinungsbildes der Beschichtung zu vermeiden.

Vorzugsweise werden die Schritte (bi) und (c) in einer ersten Verfahrensvariante zusammengefasst, in der das Versprühen der beschichteten Metallpigmente und das Entfernen des Lösemittels durch Sprühtrocknen erfolgt.

Die Sprühtrocknung ist ein besonders kostengünstiges Trocknungsverfahren, welches gleichzeitig hohe Durchsätze gewährleistet. Bei der Sprühtrocknung ist sowohl ein Batch-Betrieb als auch ein kontinuierlicher Betrieb möglich.

Bei der Sprühtrocknung wird die Dispersion unter geeignetem Sprühdruk in einen umschlossenen Anlagenraum verdüst bzw. zerstäubt. Der Sprühdruk wird in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen wie Feststoffgehalt, Viskosität der zu

versprühenden Dispersion, Temperatur im Reaktor, Art des Lösemittels, etc. eingestellt und kann vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden. Vorzugsweise findet die Verdüsung in einen Gasstrom, beispielsweise Luft oder Stickstoff, statt. Die sich bildenden Tröpfchen führen aufgrund der starken Oberflächenvergrößerung zu einer starken Verdunstung des Lösemittels, was noch durch eine erhöhte Temperatur der Förderluft verbessert werden kann. Die Temperatur wird dabei so gewählt, daß keine wesentliche Polymerisation bzw. Aushärtung der reaktiven Beschichtung auf den Metallpigmenten erfolgt.

Bei der Sprühtrocknung kann die Zerstäubung durch Zentrifugalzerstäuber, wie Zerstäuberscheiben bzw. Zerstäuberräder, durch Druckdüsen oder Zweistoffdüsen erfolgen. Der Gasstrom kann entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrombetrieb die Anlage durchlaufen. Bei einer Sprühtrocknung im Mischstrom sind die Düsen im unteren Teil des Trockenturmes angebracht. Die Versprühung erfolgt hierbei springbrunnenartig nach oben. Die Abscheidung des Produktes aus dem Gasstrom erfolgt unter dem Sprühturm, durch einen Zyklon und einen Filter.

Des weiteren kann zur Trocknung der zu versprühenden Suspension ein Kombinationsverfahren, der sog. Fluidisierte Sprühtrockner eingesetzt werden. Dieses Verfahren vereinigt die Vorteile der Sprühtrocknung feiner Tröpfchen mit der Wirbelbettrocknung. Es können selbstverständlich auch andere Sprühtrocknungsverfahren verwendet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Schritte (bii) und (c) zusammengefasst, indem das Beschichten und Trocknen der Metallpigmente in einem Fluidbett oder einer Wirbelschicht erfolgt, wobei die im Lösemittel gelösten oder dispergierten oligomeren und/oder polymeren Bindemittel eingesprüht werden und das Lösemittel während der Verwirbelung in dem Fluidbett oder der Wirbelschicht entfernt wird.

Diese Verfahrensvariante entspricht einer Fluidbettbeschichtung. Dabei wird das Pigment in einer geschlossenen Sprühtrocknungsapparatur vorgelegt und durch Einblasen von Druckluft oder unter Druck stehendem Stickstoff fluidisiert. Die Druckluftmenge bzw. Druckstickstoffmenge wird dabei so gewählt, daß eine ruhige und nicht turbulente Oberfläche entsteht. Die Bindemittel-Lösung bzw. -Dispersion wird dann durch eine Düse gefördert und in das bewegte Fluidbett gesprüht. Das

Lösemittel kann dann wie bei der ersten Verfahrensvariante, beispielsweise durch Wärmebeaufschlagung, entfernt und das erfindungsgemäße Metallpigment getrocknet werden.

Die Pigment/Bindemittel/Lösemittel-Dispersionen für die Sprühtrocknung bzw. die Bindemittel-Lösung bzw. -Dispersion für die Fluidbettbeschichtung können bspw. mit folgenden organischen Lösemitteln hergestellt werden: Alkohole, Ether, Ester, Ketone sowie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von unter 130 °C. Besonders bevorzugt sind Aceton und Ethylacetat. Es können aber Mischungen der vorgenannten organischen Lösemittel verwendet werden. Wasser bzw. Wasser-Lösemittelgemische können auch verwendet werden.

Die Dispersion ist vorzugsweise flüssig genug, um problemlos durch eine Düse versprühbar zu sein. Der Lösemittelgehalt der Dispersion beträgt vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% und weiter bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Der Druck mit dem die Druckluft bzw. der Stickstoff in die Apparatur eingelassen wird, beträgt vorzugsweise 1 bis 5 bar, weiter bevorzugt 2 – 4 bar.

Die Temperatur zur Abdunstung des Lösemittels hängt wesentlich von der Natur des Lösemittels ab. Bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 130 °C, besonders bevorzugt 20 bis 80 °C.

Vorzugsweise wird die Temperatur so gewählt, das das Lösemittel gut verdampft und die Bindemittelbeschichtung nicht wesentlich polymerisiert, vorzugsweise nicht polymerisiert. Ein leichtes Anpolymerisieren des Bindemittels ist jedoch nicht ausgeschlossen und auch unerheblich, solange noch eine spätere ausreichende Reaktionsfähigkeit des Bindemittels gegeben ist.

Das nach beiden Verfahrensvarianten hergestellte erfindungsgemäße Metallpigment ist ein staubarmes, rieselfähiges Pulver mit einer Korngröße von d_{50} kleiner 190 µm, bevorzugt kleiner 100 µm. Vorzugsweise beträgt die Korngröße von d_{50} wenigstens 5

μm . Es handelt sich mithin nicht um ein Granulat. Granulate haben eine Größe, die üblicherweise im Bereich von Millimetern liegt.

Das erfindungsgemäße Metallpigmentpulver kann mit einer geeigneten Flüssigphase, vorzugsweise einem Lösemittel, versetzt werden, um es in Form einer Paste bereitstellen zu können. Dabei beträgt der Pigmentanteil der Paste vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Paste.

Als Lösemittel zum Anpassen werden vorzugsweise Wasser oder organische Lösemittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe („Testbenzin“), aromatische Kohlenwasserstoffe (Solvent Naphta), Alkohole, Ester, Ketone, Aldehyde, Ether oder Mischungen davon verwendet.

Hierbei sollten jedoch Lösemittel verwendet werden, die nicht das Bindemittel vom Metallpigment wieder ablösen.

Das erfindungsgemäß beschichtete Metallpigment wird vorzugsweise bei der Herstellung von Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen und Kosmetika verwendet.

Die folgenden Beispiele und Figuren erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1: Es wurden 125 g eines gesättigten Polyesters mit der Säurezahl 70 (Crylcoat 340 (Fa. UCB, Belgien) sowie 125 g eines Epoxyharzes mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 750 (Araldit GT 6063 ES, Fa. Vantico, Schweiz) in 1800 g Aceton gelöst und 250 g Standart Spezial PCR 501 ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$) (erhältlich bei Fa. Eckart, Fürth, Deutschland) eingerührt. 2300 g der Dispersion wurden in einem Sprühtrockner bei einer Rate von 30 g/min und einem Spritzdruck von 2,5 bar in einem 55 °C warmen Luftstrom versprüht. Nach Trocknung wurde eine Ausbeute von 483 g Pigment erhalten.

In Fig. 1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 beschichteten Metallpigmentes abgebildet.

In Fig. 2 ist das Ausgangspigment (Vergleichsbeispiel 6) gezeigt.

Der Vergleich dieser beiden Figuren zeigt, daß das erfindungsgemäße Metallpigment von der Bindemittelbeschichtung vollständig umhüllt sind.

Beispiel 2: Es wurden 125 g eines gesättigten Polyesters mit der Säurezahl 70 (Crylcoat 340, Fa. UCB, Belgien) sowie 125 g eines Epoxyharzes mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 750 (Araldit GT 6063 ES, Fa. Vantico, Schweiz) in 1800 g Aceton gelöst und 300 g Dorolan Reichbleichgold 10/0 (Fa. Eckart) eingerührt. 2300 g der Dispersion wurden in einem Sprühtrockner bei einer Rate von 30 g/min und einem Spritzdruck von 2,5 bar in einem 55 °C warmen Luftstrom versprüht. Nach Trocknung wurde eine Ausbeute von 537 g Pigment erhalten.

Beispiel 3: Es wurden 125 g eines gesättigten Polyesters mit der Säurezahl 70 (z.B. Crylcoat 340, Fa. UCB, Belgien) sowie 125 g eines Epoxyharzes mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 750 (z. B. Araldit GT 6063 ES, Fa. Vantico, Schweiz) in 1800 g. Aceton gelöst und 50 g Standart Spezial PCR 501 eingerührt. 2100 g der Dispersion wurden in einem Sprühtrockner bei einer Rate von 30 g/min und einem Spritzdruck von 2,5 bar in einem 55 °C warmen Luftstrom versprüht. Nach Trocknung wurde eine Ausbeute von 288 g Pigment erhalten.

Beispiel 4: Wie Beispiel 1, jedoch wurde als Aluminiumpigment Standart 212 ($d_{50} = 60 \mu\text{m}$; Fa. Eckart) eingesetzt. Dieses Pigment war zuvor nicht beschichtet.

Vergleichsbeispiel 5: Kommerziell erhältliches STANDART Aluminiumpulver Spezial PCR 501 (Fa Eckart).

Vergleichsbeispiel 6: Kommerziell erhältliches STANDART Goldbronzepulver Dorolan Reichbleichgold 10/0 (Fa Eckart).

Vergleichsbeispiel 7: Kommerziell erhältliches STANDART PCA 501 ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$) (Fa. Eckart).

Vergleichsbeispiel 8: Kommerziell erhältliches PCF 7130 ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$; Fa. Toyal, Japan). Hier handelt es sich um ein Aluminiumpigment mit einer dreidimensional vernetzten Polymerschicht (polymerisiert aus Monomeren).

Vergleichsbeispiel 9: Kommerziell erhältliches Standart 212 ($d_{50} = 60 \mu\text{m}$) (Fa. Eckart).

Die besseren Stabilitäten der erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmente zeigten sich in der Applikation (Einschichtlackierung, d.h. ohne Klarlackierung) in folgenden Abprüfungen:

- Prüfung der Beständigkeit gegen verschiedene Säuren und Laugen
- Kondenswasser-Konstantklima (gemäß DIN 50017)
- Mörteltest nach Vorschriften der GSB (Gütegemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen e.V., Schwäbisch-Gmünd, D-73525, Deutschland)

Bei einer Prüfung der Beständigkeit gegen verschiedene Säuren und Laugen wurden Prüfbleche, die mit den Pulverlacken der verschiedenen erfindungsgemäßen Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele, wie weiter unten beschrieben, beschichtet waren, mit Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen sowie mit Natronlauge betropft. Die Tropfen wirkten 5 Minuten bis drei Stunden auf das jeweilige Blech ein. Nach Abwaschen der Säuren bzw. Laugen wurde jeder Tropfenbereich auf den Vergrauungsgrad gemäß den nachstehenden Kriterien beurteilt:

- 0 Punkte = kein Angriff
- 1 Punkt = kaum sichtbarer Angriff
- 2 Punkte = deutlich sichtbarer Angriff
- 3 Punkte = vollständige Vergrauung

Aus insgesamt 14 Tropfenbereichen wurde eine Gesamtbewertung mit 0 – 42 Punkten errechnet.

Der Mörteltest nach den Güte- und Prüfbestimmungen der GSB (Gütegemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen e.V.) wurde an Probeblechen mit pigmentierten Fassadenbeschichtungen (Pulverlack) angewendet. Hierbei wurde eine definierte Menge eines Kalkmörtels nach den Vorschriften der AAMA 603-7-1976 bzw. AAMA 2604-98 (AAMA: American Architectural Manufacturers Association) auf ein Probeblech aufgetragen. Anschließend wurde das Probeblech sofort für 24 Stunden einer relativen Luftfeuchte von 100% bei 40°C ausgesetzt.

Um diesen Test zu bestehen, muß der Mörtel nach 24 Stunden leicht von der beschichteten Oberfläche abzuheben und eventuelle Reste mit einem feuchten Tuch leicht entfernbar sein. Ferner darf sich kein Haftungsverlust des Pulverlackfilms zeigen und keine sichtbare Veränderung im Erscheinungsbild der Oberfläche bei der Prüfung mit bloßem Auge ergeben. Dieser Test ist ein äußerst harter Chemikaliertest, da im feuchten Mörtel pH-Werte von 11 – 12 vorliegen. Bei aluminiumpigmentierten Einschichtlackierungen tritt in der Regel eine starke, unansehnliche Vergrauung der belasteten Oberfläche auf, es ist jedoch ein zumindest annähernd unversehrtes metallisches Erscheinungsbild der Lackierung gefordert. Insbesondere für Aluminiumpigmente stellt dieser Test hohe Anforderungen, die bislang mit am Markt befindlichen Systemen noch nicht erreicht wurden.

Die Beurteilung des Mörteltests erfolgt visuell, die Bewertung des Vergrauungsgrades der bewitterten Zone erfolgt in den Beispielen nach dem System der DIN 53230 in den Kennzahlen von 0 bis 5. Der Vergleichsstandard ist die unbewitterte Blechzone bzw. ein unbewittertes Blech.

| Kennzahl | Bedeutung |
|----------|--|
| 0 | keine Veränderungen |
| 1 | Spuren der Vergrauung |
| 2 | geringe Vergrauung |
| 3 | mittlere Vergrauung (Metallflakes sind noch erkennbar) |
| 4 | starke Vergrauung (Metallflakes kaum noch erkennbar) |
| 5 | sehr starke Vergrauung |

Für die Belastungstests wurden Pulverlackapplikationen in einem kommerziell erhältlichen Polyester-Primidsystem (erhältlich bei Fa. DuPont, Essenbach, Deutschland) durchgeführt. Die Pigmentierungshöhen der erfindungsgemäßen Beispiele betrugen 5 bzw. 10 Gew.-% beschichtetes Metallpigment und folglich 2,5 bzw. 5 Gew.-% bezogen auf den Aluminiumanteil. Die Vergleichsbeispiele wurden zu lediglich 1% Gew.-% pigmentiert. Derart niedrige Pigmentierungshöhen führen in der Regel zu besseren Ergebnissen in Belastungstests, da in diesem Fall die Metallpigmente besser durch das Bindemittel der Beschichtung geschützt sind.

Tabelle 1: Ergebnisse der Beständigkeitsprüfungen

| Probe | Chemikaliertest Punkte | Kondenswasser- Konstantklima (DIN 50017) | Mörteltest nach Vorschriften der GSB |
|---------------|---------------------------|--|---|
| Beispiel 1 | 0 | > 1.000 h | 1 |
| Beispiel 2 | 3 | > 1.000 h | 1 |
| Beispiel 3 | 0 | > 1.000 h | 1 |
| Beispiel 4 | 4 | > 1.000 h | 2 – 3 |
| Vergl.-bsp. 6 | 24 | 72 h | 5 |
| Vergl.-bsp. 7 | 31 | 500 h | 4 |
| Vergl.-bsp. 8 | 15 | 108 h | 4 |
| Vergl.-bsp. 9 | 3 | > 1.000 h | 3 |

Das Ergebnis zeigt, dass Applikationen mit erfindungsgemäß beschichteten Pigmenten im Chemikaliertest eine deutlich geringere Schädigung durch Säuren und Laugen erleiden, als Applikationen mit herkömmlichen Pigmenten.

Analog zeigen Applikationen mit erfindungsgemäß beschichteten Pigmenten im Kondenswasser-Konstantklima erheblich größere Standzeiten als Applikationen mit herkömmlichen Metallpigmenten.

Beim Mörteltest sind bei allen bislang getesteten herkömmlichen Aluminiumpigmenten die sichtbaren Veränderungen im Erscheinungsbild der Oberfläche beträchtlich. Es entsteht ein vergrauter Fleck mit den Ausdehnungen des

Mörtelauftrags. Dies gilt auch für das Vergleichsbeispiel 9, das in den anderen Belastungstests sehr gut abschnitt.

Bei den erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmenten der Beispiele 1 bis 3 sind Veränderungen der Oberfläche praktisch nicht zu erkennen. Somit bestehen die erfindungsgemäß beschichteten Aluminiumpigmente diesen Test und erfüllen damit eine wichtige Voraussetzung zum Einsatz in Pulverlacken für Fassadensysteme, wie beispielsweise Fassadenplatten.

Die vorteilhafte Recyclierbarkeit der erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmente in Pulverlackanwendungen zeigt sich bei einem dreifachen Durchlauf durch einen Zyklon. Während die Applikation herkömmlicher Metallpigmente (Vergleichsbeispiel 6) nach der Zyklonierung erhebliche Farbverschiebungen durch die teilweise Entmischung von Metallpigment und Pulverlack zeigt, sind bei den erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmenten keine Veränderungen in der Applikation festzustellen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß beschichteten Metallpigmente zeigt sich in der verbesserten Verarbeitung während der Pulverbeschichtung. Bei sehr unterschiedlichem elektrostatischem Aufladeverhalten von Metallpigment und Pulverlackbindemittel kommt es zu einer Agglomeratbildung in der Spritzpistole. Diese führt zur Entstehung von Pigmentklumpen in der Spritzapplikation. Beurteilt man diese Klumpenbildung visuell in einem Notensystem nach DIN 53 230, so ergeben sich folgende Benotungen:

- Note 0: keine Klumpenbildung
- Note 1: erste visuell wahrnehmbare Klumpenbildung
- Note 2: schwache Klumpenbildung
- Note 3: mittlere Klumpenbildung
- Note 4: starke Klumpenbildung
- Note 5: sehr starke Klumpenbildung

Im Vergleich wurde ein sehr großes Aluminiumpigment getestet, welches i.d.R. schwer zu bonden ist. Das unbeschichtete Aluminiumpigment des Vergleichsbeispiels 9 wurde in Form eines dry-blends und eines gebondeten

Pulverlacks appliziert. Das erfindungsgemäße Beispiel 4 hingegen wurde in Form eines einfachen dry-blends appliziert.

Ergebnisse:

Beispiel 4: 0 – 1

Vergleichsbeispiel 9 als dry-blend: 3

Vergleichsbeispiel 9 gebondet: 1 - 2

Das erfindungsgemäß beschichtete Aluminiumpigment läßt sich demnach selbst in einer einfachen dry-blend Verarbeitung erheblich besser applizieren als gebondetes Aluminiumpigment, welches nicht zuvor mit Bindemitteln gemäß dieser Erfindung beschichtet wurde.

Zu Anwendung in Naßlacksystemen wurden unter identischen Bedingungen Gasungstests in dem kommerziell erhältlichen Wasserlacksystem Mischlacksilber (BASF, Würzburg) durchgeführt, wobei jeweils die entstehende Menge an Wasserstoff gemessen wird. Der Test gilt als bestanden bei einer Gasentwicklung von weniger als 22 ml Wasserstoff nach 30 Tagen.

Beispiel 1: 12 ml nach 30 Tagen

Vergleichsbeispiel 6: > 19 ml nach 2 Tagen

Der Test wurde beim Vergleichsbeispiel 6 nach zwei Tagen abgebrochen, da die Wasserstoffentwicklung zu stark war.

Patentansprüche

1. Metallpigmente mit Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung die Metallpigmente umhüllt und chemisch vernetzbare(s) und/oder unter Einwirkung von Wärme, IR-Strahlung, UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen vernetzbare(s) oligomere(s) und/oder polymere(s) Bindemittel umfaßt, wobei die beschichteten Metallpigmente als Pulver, welches eine Korngröße d_{50} von weniger als 190 μm aufweist, vorliegen und nach Aushärtung in einem Pulverlack korrosionsbeständig sind.
2. Metallpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße d_{50} der beschichteten Metallpigmente in einem Bereich von 5 bis 100 μm liegt.
3. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente 20 bis 85 Gew.-% an oligomerem und/oder polymerem Bindemittel aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Metallpigmente.
4. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtung neben Bindemittel weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten sind.
5. Metallpigmente nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe organische und/oder anorganische Buntpigmente und/oder Farbstoffe umfassen.
6. Metallpigmente nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe Härter, Photoinitiatoren und/oder Polymerisationsinitiatoren umfassen.

7. Metallpigmente nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe weitere Lackkomponenten, vorzugsweise Füllstoffe, Entgasungsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Flammenschutzmittel, Haftvermittler, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, Polymerisationsinitiatoren, Radikalfänger, Rieselhilfen, Slipmittel, strahlungshärtende Reaktivverdünner, UV-Absorber, Verlaufmittel, Vernetzungskatalysatoren und/oder Wachse umfassen.

8. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Metallpigmente vor Aufbringung der Beschichtung mit Bindemittel mit einer zusätzlichen, vorzugsweise vernetzten, Schicht oder mehreren zusätzlichen, vorzugsweise vernetzten, Schichten vorbeschichtet sind.

9. Metallpigmente nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Metallpigmente mit Siliziumdioxid, Metalloxid, phosphororganischen Verbindungen, vorzugsweise Phosphorsäureestern und/oder Phosphonsäureverbindungen, und/oder Polymeren vorbeschichtet sind.

10. Metallpigmente nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Metallpigmente mit Haftvermittlern zur Bindemittelbeschichtung, vorzugsweise funktionalisierten Silanen, funktionalisierten Polymeren und/oder phosphororganischen Verbindungen, vorzugsweise Phosphorsäureester und/oder Phosphonsäureverbindungen, vorbeschichtet sind.

11. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß das oder die Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Polyesterharzen, Epoxyharzen, Polyurethanharzen, UV-härtenden Systemen, Acrylaten und Mischungen davon besteht.

12. Metallpigmente nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polyesterharze aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus gesättigten OH-Gruppe-haltigen Polyesterharzen mit einer OH-Zahl zwischen 30-150 mg KOH/g, gesättigten Carboxylgruppe-haltigen Polyesterharzen mit einer Säurezahl zwischen 25 – 70 mg KOH/g liegt und Mischungen davon besteht.

13. Metallpigmente nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Epoxyharze aus der Gruppe ausgewählt werden, die mehr als eine Epoxygruppe enthalten und vorzugsweise ein Epoxyäquivalentgewicht (EEW) von 400-2500 besitzen.

14. Metallpigmente nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polyurethanharze aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus OH-funktionellen Polyester- oder Polyacrylatharzen mit blockierten und/oder freien Polyisocyanaten und Mischungen davon besteht.

15. Metallpigmente nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

daß die UV-härtenden Systeme Verbindungen mit einfach und/oder mehrfach ungesättigten Doppelbindungen sind.

16. Metallpigmente nach einem der Ansprüche 6 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Härter aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Hydroxyalkylamin-haltigen Verbindungen, Glycidylgruppen-haltigen Verbindungen, Epoxygruppen-haltigen Verbindungen, Triglycidylisocyanuraten und Mischungen davon besteht.

17. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung des bzw. der Bindemittel(s) und gegebenenfalls vorhandenem Härter thermisch induzierbar ist.
18. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel-haltige Beschichtung Korrosionsinhibitoren enthält.
19. Metallpigmente nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsinhibitoren anodische und/oder kathodische Korrosionsinhibitoren sind.
20. Metallpigmente nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß Korrosionsinhibitoren Korrosionsschutzpigmente sind, die vorzugsweise aus der Gruppe, die aus Strontium-Zink-Phosphosilikat, Zink-Aluminium-Polyphosphathydrat, Zink-Calcium-Aluminium-Strontium-Phosphatsilikathydrat, Zink-Calcium-Strontium-Orthophosphatsilikathydrat, Strontium-Aluminium-Polyphosphathydrat, Calcium-Aluminium-Polyphosphatsilikathydrat und Natrium- und/oder Calcium- und/oder Zink-Molybdat und/oder Phospho-Molybdat und/oder Zinkphosphatkomplex und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden.
21. Metallpigmente nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß Korrosionsschutzpigmente eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise von 0,15 bis 5 μm , aufweisen.
22. Metallpigmente nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallpigmenten um Elemente der Gruppe, die aus Aluminium, Kupfer, Eisen, Titan, Nickel oder Messing entnommen sind, besteht.

23. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Metallpigmente metallhaltige Interferenzpigmente, die einen Metallkern
und/oder eine Metallbeschichtung aufweisen, sind.
24. Metallpigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Pulver zusammen mit einer Flüssigphase, vorzugsweise organischem
Lösemittel, als Paste vorliegt.
25. Masterbatch für Pulverlacke,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Masterbatch Metallpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 23 enthält.
26. Beschichtungszusammensetzung,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung Metallpigmente nach einem der
Ansprüche 1 bis 24 enthält, wobei die Metallpigmente nach Aushärtung der
Beschichtungszusammensetzung korrosionsbeständig sind.
27. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 26,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung Pulverlack enthält.
28. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 26 oder 27,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung einen Metallgehalt von 0,5 bis 15 Gew.-%,
vorzugsweise von 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Beschichtungszusammensetzung, aufweist.
29. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungszusammensetzung einen Metallgehalt von 2 bis 8 Gew.-%
aufweist.

30. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack und die Beschichtung der Metallpigmente das bzw. die gleiche(n) Bindemittel enthalten.

31. Beschichteter Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand mit Metallpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24 oder mit einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 26 bis 30 beschichtet ist.

32. Beschichteter Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand ein Fassadenelement, vorzugsweise eine Fassadenplatte, ein Fensterrahmen, eine Fahrzeugkarosserie, vorzugsweise eine Karosserie eines Kraftfahrzeuges, oder ein Rahmen eines Fahrzeugs, vorzugsweise eines Fahrrads oder Motorrads, ist.

33. Verfahren zur Herstellung eines Metallpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 23, umfassend die Schritte:

- a) Herstellen einer Lösung oder Dispersion eines oligomeren und/oder polymeren Bindemittels in einem organischen Lösemittel,
- b) Beschichten des Metallpigmentes mit dem Bindemittel durch
 - i) Dispergieren des Metallpigmentes in der Lösung oder Dispersion von a) und anschließendem Versprühen
 - oder
 - ii) Versprühen der Lösung oder Dispersion aus a) auf in einem Gasstrom verwirbelte Metallpigmente,
- c) Trocknen der mit Bindemittel beschichteten Metallpigmente in einem bewegten Gasstrom.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet,

daß dem in Lösemittel gelösten oder dispergierten oligomeren und/oder polymeren Bindemittel, vorzugsweise vor dem Inkontaktbringen mit den Metallpigmenten, weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden.

35. Verfahren nach Anspruch 34,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe Härter, Photoinitiatoren und/oder Polymerisationsinitiatoren umfassen.

36. Verfahren nach Anspruch 34,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise Korrosionsschutzpigmente, umfassen.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 36,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Lösemittel Wasser, organisches Lösemittel oder Wasser-haltiges organisches Lösemittel verwendet wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 37,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schritte (bi) und (c) zusammengefasst werden, indem das Versprühen der beschichteten Metallpigmente und das Entfernen des Lösemittels durch Sprühtrocknen erfolgt.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 37,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schritte (bii) und (c) zusammengefasst werden, indem das Beschichten und Trocknen der Metallpigmente in einem Fluidbett oder einer Wirbelschicht erfolgt, wobei die im Lösemittel gelösten oder dispergierten oligomeren und/oder polymeren Bindemittel eingesprüht werden und das Lösemittel während der Verwirbelung in dem Fluidbett oder der Wirbelschicht entfernt wird.

40. Verwendung des Metallpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 23 in Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen oder Nagellack.

41. Nagellack, dadurch gekennzeichnet,
daß es Metallpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Metallpigmente mit Beschichtung, wobei die Beschichtung die Metallpigmente umhüllt und chemisch vernetzbare(s) und/oder unter Einwirkung von Wärme, IR-Strahlung, UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen vernetzbare(s) oligomere(s) und/oder polymere(s) Bindemittel umfaßt, wobei die beschichteten Metallpigmente als Pulver, welches eine Korngröße d_{50} von weniger als $190\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, vorliegen und nach Aushärtung in einem Pulverlack korrosionsbeständig sind. Die Erfindung betrifft ferner eine Beschichtungszusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Metallpigmente sowie deren Verwendung.

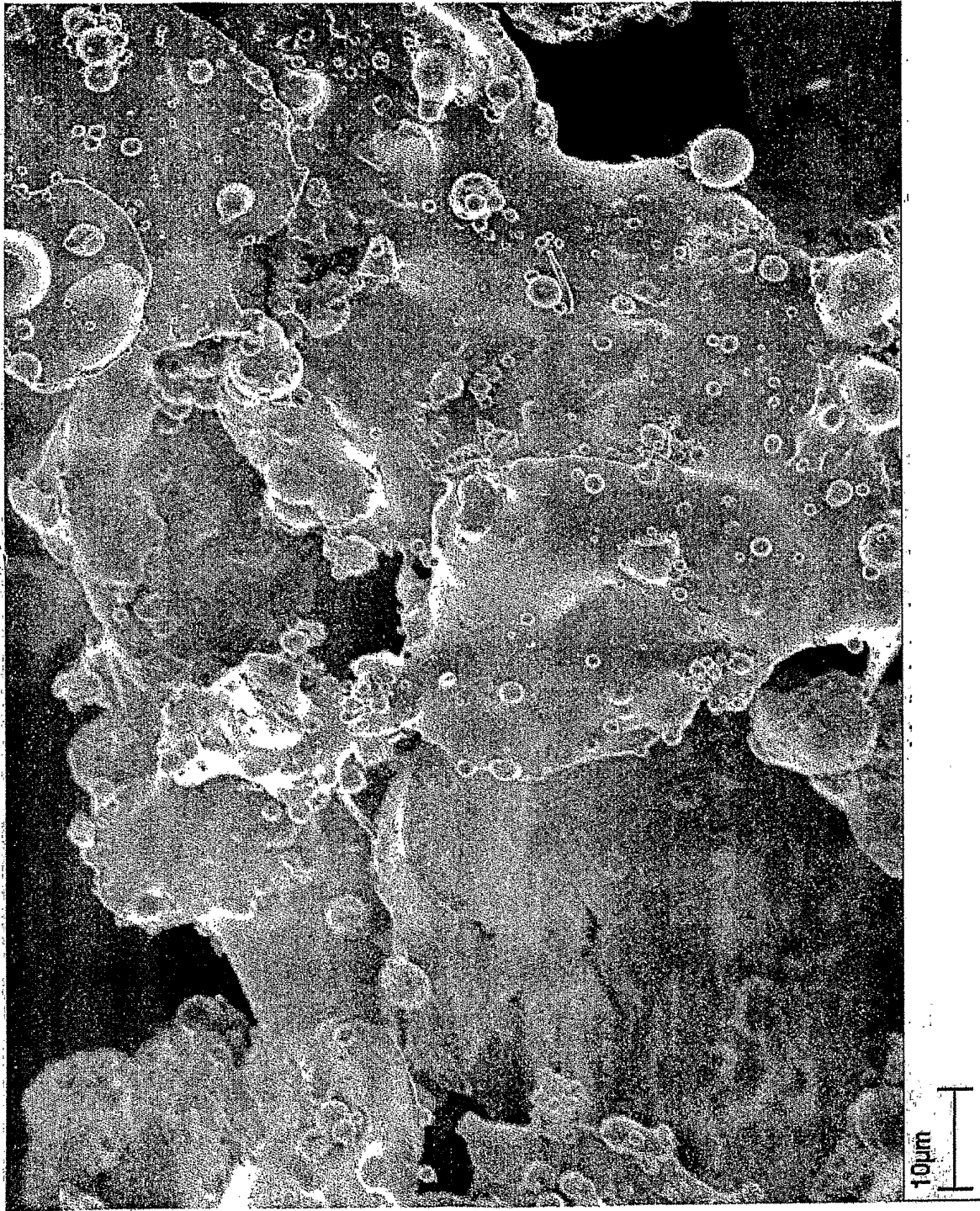


Fig.1
Bsp.1

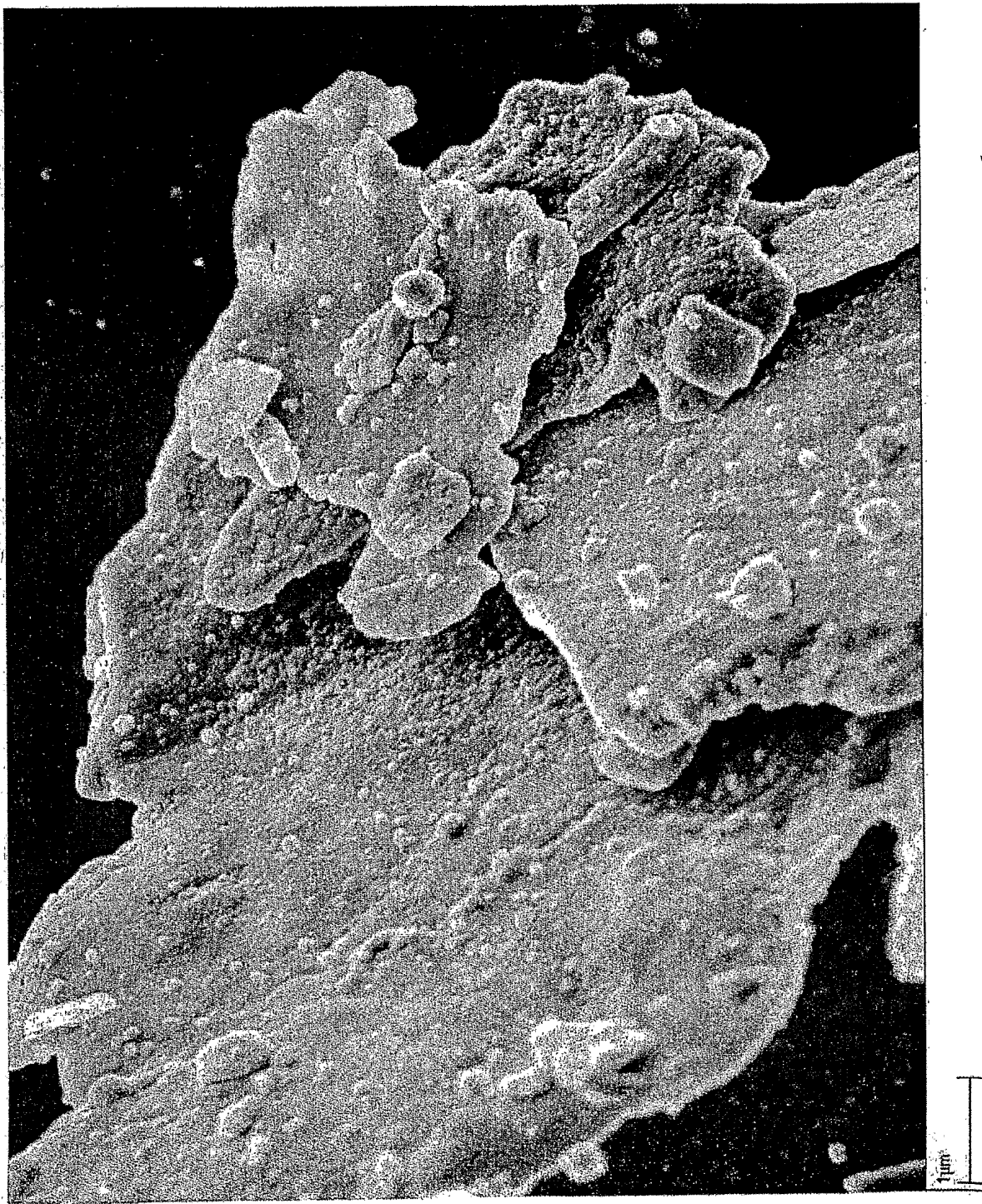


Fig.2
Vergleichsbsp. 6